

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C. 20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 27 August 1999 (27.08.99)	
International application No. PCT/EP98/08073	Applicant's or agent's file reference Le A 32 756-PC Bg
International filing date (day/month/year) 10 December 1998 (10.12.98)	Priority date (day/month/year) 23 December 1997 (23.12.97)
Applicant HOFMANN, Jörg et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

16 June 1999 (16.06.99)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer F. Baechler
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts LeA32756-PC Bg	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 98/ 08073	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 10/12/1998	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 23/12/1997
Anmelder BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbaren **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. ☐ **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 B01J27/26 B01J31/06 C08G65/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B01J C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X ✓	WO 98 16310 A (ARCO CHEM TECH NL BV ; ARCO CHEM TECH (US)) 23. April 1998 siehe Seite 8, Zeile 4 - Seite 8, Zeile 10; Ansprüche	1-8
A ✓	EP 0 761 708 A (ARCO CHEM TECH) 12. März 1997 in der Anmeldung erwähnt	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. April 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/05/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2

NL - 2280 HV Rijswijk

Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,

Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schwaller, J-M

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/08073

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9816310	A	23-04-1998	US 5714428 A	03-02-1998
			AU 4947297 A	11-05-1998
			CA 2259312 A	23-04-1998
<hr/>				
EP 0761708	A	12-03-1997	US 5545601 A	13-08-1996
			AU 698686 B	05-11-1998
			AU 6192096 A	27-02-1997
			BR 9603474 A	12-05-1998
			CA 2183695 A	23-02-1997
			CN 1145373 A	19-03-1997
			HU 9602308 A	28-05-1997
			JP 9059373 A	04-03-1997
			SG 54360 A	16-11-1998
			US 5637673 A	10-06-1997
<hr/>				

THIS PAGE BLANK (USPTO)

718

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 10 APR 2000

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT



(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts LeA32756-PC Bg	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/08073	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 10/12/1998	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 23/12/1997
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B01J27/26		
Anmelder BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
- ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).
- Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☒ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 16/06/1999	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 06.04.2000
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Schwaller, J-M Tel. Nr. +49 89 2399 8351 <div style="text-align: right;">  </div>

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-20 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-8 ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-8
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-8
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-8
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO

VI. Bestimmte angeführte Unterlagen

1. Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)

und / oder

2. Nicht-schriftliche Offenbarungen (Regel 70.9)

siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Das Dokument **D1 = EP-A-0 761708** wird als nächstliegender Stand der Technik gegenüber dem Gegenstand des Anspruchs 1 angesehen. Es offenbart (vgl. Ansprüche) einen Doppelmetallcyanid-Katalysator, enthaltend:
 - eine Doppelmetallcyanid-Verbindung,
 - einen organischen Komplexliganden
 - 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Menge des fertigen Katalysators, eines Polyethers.
2. Der Gegenstand des Anspruchs 1 **unterscheidet sich** daher von diesem bekannten Katalysator dadurch, daß das Polyether durch ein Polycarbonat ersetzt wird.

Der Gegenstand des Anspruchs 1 ist somit **neu** (Artikel 33 (2) PCT).

3. Da der beanspruchte Katalysator bei der Polyaddition von Alkylenoxiden deutlich verkürzte Induktionszeiten bei gleichzeitiger erhöhte Aktivität gegenüber der bislang bekannten Katalysatoren aufweist, beruht somit der Gegenstand des Anspruchs 1 auf einer **erfinderischen Tätigkeit** (Artikel 33(3) PCT)
4. Die Ansprüche 2-8 sind vom Anspruch 1 abhängig und erfüllen damit ebenfalls die Erfordernisse des PCT in bezug auf Neuheit und erfinderische Tätigkeit.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt VI

Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)

Anmelde Nr. Patent Nr.	Veröffentlichungsdatum (Tag/Monat/Jahr)	Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)	Prioritätsdatum (zu Recht beansprucht) (Tag/Monat/Jahr)
WO 98 16310 A	23. April 1998	14. Oktober 1997	16. Oktober 1996

Der Inhalt dieser internationalen Anmeldung (vgl. die Ansprüche, insbesondere die Ansprüche 1 und 4, sowie Seite 8, Zeilen 4-10) könnte unter Umständen in der regionalen Phase der vorliegenden internationalen Anmeldung dem Wortlaut des größten Teils der jetzigen Ansprüchen **neuheitsschädlich entgegen stehen**.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference Le A 32 756-PC Bg	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP98/08073	International filing date (day/month/year) 10 December 1998 (10.12.98)	Priority date (day/month/year) 23 December 1997 (23.12.97)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01J 27/26		
Applicant BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☒ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 16 June 1999 (16.06.99)	Date of completion of this report 06 April 2000 (06.04.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP98/08073

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☒ the international application as originally filed.
- ☐ the description, pages 1-20, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the claims, Nos. 1-8, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1 - 8	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1 - 8	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 8	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. D1 (EP-A-0 761 708) is considered the prior art closest to the subject matter of Claim 1. It discloses (cf. the claims) a double metal cyanide catalyst containing:
 - a double metal cyanide compound
 - an organic complexing ligand
 - between 5 and 80 wt% of a polyether, relative to the amount of prepared catalyst.
2. The subject matter of Claim 1 therefore **differs** from this known catalyst in that the polyether is replaced by a polycarbonate.

Thus the subject matter of Claim 1 is **novel** (PCT Article 33(2)).
3. Since the claimed catalyst has far shorter induction times whilst having increased activity with respect to the catalysts known hitherto in the polyaddition of alkylene oxides, the subject matter of Claim 1 involves an **inventive step** (PCT Article 33(3)).
4. Claims 2 to 8 are dependent on Claim 1 and so likewise meet the PCT novelty and inventive step

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 98/08073

requirements.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: VI.2

...

The content of the above international application (cf. the claims, in particular Claims 1 and 4, and page 8, lines 4 to 10) might, under certain circumstances, **be prejudicial to the novelty** of the wording of the majority of the current claims in the regional phase of the present international application.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

not JS

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01J 27/26, 31/06, C08G 65/10		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/33562 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. Juli 1999 (08.07.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/08073 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. Dezember 1998 (10.12.98) (30) Prioritätsdaten: 197 57 574.9 23. Dezember 1997 (23.12.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOFMANN, Jörg [DE/DE]; Oldenburger Weg 10, D-47829 Krefeld (DE). OOMS, Pieter [NL/DE]; Doerperhofstrasse 16, D-47800 Krefeld (DE). GUPTA, Pramod [DE/DE]; Langemarckstrasse 27, D-50181 Bedburg (DE). SCHNEIDER, Michael [DE/DE]; Roggendorfstrasse 61, D-51061 Köln (DE). SCHÄFER, Walter [DE/DE]; In den Weiden 25, D-42799 Leichlingen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(54) Title: IMPROVED DOUBLE-METAL CYANIDE CATALYSTS FOR THE PRODUCTION OF POLYETHER POLYOLS			
(54) Bezeichnung: VERBESSERTE DOPPELMETALLCYANID-KATALYSATOREN FÜR DIE HERSTELLUNG VON POLYETHER-POLYOLEN			
(57) Abstract <p>The invention relates to new, improved double-metal cyanide (DMC) catalysts for the production of polyether polyols by polyaddition of alkyl propylene oxides and initiator compounds having active hydrogen atoms. The catalyst contains a double-metal cyanide compound, an organic complex ligand and between 2 and 80 weight percent, in relation to the quantity of catalyst, of a polycarbonate. These new improved catalysts offer significantly reduced induction periods and markedly raised activity for the production of polyether polyols.</p>			
(57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft neue, verbesserte Doppelmetallcyanid(DMC)-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen, wobei der Katalysator eine Doppelmetallcyanid-Verbindung, einen organischen Komplexliganden und 2 - 80 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Katalysators, eines Polycarbonats enthält. Die neuen, verbesserten Katalysatoren besitzen für die Polyetherpolyol-Herstellung deutlich verkürzte Induktionszeiten und gleichzeitig stark erhöhte Aktivität.</p>			

Lit 32 756

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss der PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshon	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

534 Rec'd PCT/PT 21 JUN 2000

Verbesserte Doppelmetallcyanid-Katalysatoren für die Herstellung von Poly-
etherpolyolen

- 5 Die Erfindung betrifft neue, verbesserte Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen.

10 Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren für die Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen sind bekannt (siehe beispielsweise US 3 404 109, US 3 829 505, US 3 941 849 und US 5 158 922). Der Einsatz dieser DMC-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen bewirkt insbesondere eine Reduzierung des Anteils an monofunktionellen Polyethern mit endständigen Doppelbindungen, sogenannten Monoolen, im Vergleich zu der
15 konventionellen Herstellung von Polyetherpolyolen mittels Alkali-Katalysatoren, wie Alkalihydroxiden. Die so erhaltenen Polyetherpolyole können zu hochwertigen Polyurethanen (z.B. Elastomere, Schäume, Beschichtungen) verarbeitet werden. DMC-Katalysatoren werden gewöhnlich erhalten, indem man eine wäßrige Lösung eines Metallsalzes mit der wäßrigen Lösung eines Metallcyanidsalzes in Gegenwart eines
20 niedermolekularen organischen Komplexliganden, z.B. eines Ethers, umsetzt. In einer typischen Katalysatorpräparation werden beispielsweise wäßrige Lösungen von Zinkchlorid (im Überschuß) und Kaliumhexacyanocobaltat gemischt und anschließend Dimethoxyethan (Glyme) zur gebildeten Suspension gegeben. Nach Filtration und Waschen des Katalysators mit wäßriger Glyme-Lösung wird ein
25 aktiver Katalysator der allgemeinen Formel



erhalten (siehe z.B. EP 700 949).

Aus JP 4 145 123, US 5 470 813, EP 700 949, EP 743 093 und EP 761 708 sind verbesserte DMC-Katalysatoren bekannt, die durch Einsatz von tert.-Butanol als organischem Komplexliganden (allein oder in Kombination mit einem Polyether (EP 700 949, EP 761 708)) den Anteil an monofunktionellen Polyethern mit endständigen Doppelbindungen bei der Herstellung von Polyetherpolyolen weiter zu reduzieren vermögen. Darüber hinaus wird durch den Einsatz der verbesserten DMC-Katalysatoren die Induktionszeit bei der Polyadditionsreaktion der Alkylenoxide mit entsprechenden Starterverbindungen reduziert und die Katalysatoraktivität erhöht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, weiter verbesserte DMC-Katalysatoren für die Polyaddition von Alkylenoxiden an entsprechende Starterverbindungen zur Verfügung zu stellen, die eine im Hinblick auf die bislang bekannten Katalysatortypen beträchtlich reduzierte Induktionszeit und gleichzeitig deutlich erhöhte Katalysatoraktivität aufweisen. Dies führt durch Verkürzung der Gesamtreaktionszeiten der Polyetherpolyol-Herstellung zu einer verbesserten Wirtschaftlichkeit des Prozesses. Idealerweise kann durch die erhöhte Aktivität der Katalysator dann in so geringen Konzentrationen eingesetzt werden, daß eine ansonsten sehr aufwendige Katalysatorabtrennung nicht mehr notwendig ist, und das Produkt direkt für Polyurethan-Anwendungen verwendet werden kann. Überraschend wurde jetzt gefunden, daß DMC-Katalysatoren, die 2 - 80 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Katalysators, eines Polycarbonats enthalten, bei der Polyetherpolyol-Herstellung deutlich verkürzte Induktionszeiten und gleichzeitig stark erhöhte Aktivität besitzen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue, verbesserte Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren, enthaltend

a) eine Doppelmetallcyanid-Verbindung sowie

b) einen organischen Komplexliganden,

die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie 2 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Menge des fertigen Katalysators, eines Polycarbonats enthalten.

In den erfindungsgemäßen Katalysatoren können gegebenenfalls noch Wasser, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% und/oder wasserlösliches Metallsalz, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% aus der Herstellung der Doppelmetallcyanid-Verbindung vorhanden sein.

Die für die erfindungsgemäßen Katalysatoren geeigneten Doppelmetallcyanid-Verbindungen a) sind die Reaktionsprodukte eines wasserlöslichen Metallsalzes und eines wasserlöslichen Metallcyanidsalzes.

Das wasserlösliche Metallsalz besitzt bevorzugt die allgemeine Formel $M(X)_n$, wobei M ausgewählt wird aus den Metallen Zn (II), Fe (II), Ni (II), Mn (II), Co (II), Sn (II), Pb (II), Fe (III), Mo (IV), Mo (VI), Al (III), V (V), V (IV), Sr (II), W (IV), W (VI), Cu (II) und Cr (III). Besonders bevorzugt sind Zn (II), Fe (II), Co (II) und Ni (II). X ist ein Anion, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, Hydroxide, Sulfate, Carbonate, Cyanate, Thiocyanate, Isocyanate, Isothiocyanate, Carboxylate, Oxalate oder Nitrate. Der Wert für n ist 1, 2 oder 3.

Beispiele geeigneter Metallsalze sind Zinkchlorid, Zinkbromid, Zinkacetat, Zinkacetylacetonat, Zinkbenzoat, Zinknitrat, Eisen(II)sulfat, Eisen(II)bromid, Eisen(II)chlorid, Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)thiocyanat, Nickel(II)chlorid und Nickel(II)nitrat. Es können auch Mischungen verschiedener Metallsalze eingesetzt werden.

Das wasserlösliche Metallcyanidsalz besitzt bevorzugt die allgemeine Formel $(Y)_a M'(CN)_b (A)_c$, wobei M' ausgewählt wird aus den Metallen Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV) und V(V). Besonders bevorzugt wird M' ausgewählt aus den Metallen Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) und Ni(II). Das wasserlösliche Metallcyanidsalz kann eines oder mehrere dieser Metalle enthalten. Y ist ein Alkalimetallion oder ein Erd-

alkalimetallion. A ist ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, Hydroxide, Sulfate, Carbonate, Cyanate, Thiocyanate, Isocyanate, Isothiocyanate, Carboxylate, Oxalate oder Nitrate. Sowohl a, als auch b sind ganzzahlig (≥ 1), wobei die Werte für a, b und c so gewählt sind, daß die Elektroneutralität des Metallcyanid-

5 salzes gewährleistet ist; c besitzt bevorzugt den Wert 0. Beispiele geeigneter wasserlöslicher Metallcyanidsalze sind Kaliumhexacyanocobaltat(III), Kaliumhexacyanoferrat(II), Kaliumhexacyanoferrat(III), Calciumhexacyanocobaltat(III) und Lithiumhexacyanocobaltat(III).

10 Beispiele geeigneter Doppelmetallcyanid-Verbindungen a), die in den erfindungsgemäßen Katalysatoren verwendet werden können, sind Zinkhexacyanocobaltat(III), Zinkhexacyanoferrat(II), Zinkhexacyanoferrat(III), Nickel(II)hexacyanoferrat(II) und Cobalt(II)hexacyanocobaltat(III). Weitere Beispiele geeigneter Doppelmetallcyanid-

15 Verbindungen sind z.B. US 5 158 922 (Spalte 8, Zeilen 29 - 66) zu entnehmen. Bevorzugt verwendet wird Zinkhexacyanocobaltat(III).

Die erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren enthalten einen organischen Komplex-

liganden b), da dieser z.B. die katalytische Aktivität erhöht. Geeignete organische Komplexliganden sind im Prinzip bekannt und ausführlich in dem zuvor

20 angegebenen Stand der Technik beschrieben (siehe z.B. Spalte 6, Zeilen 9 - 65 in US 5 158 922). Der Komplexligand wird entweder während der Katalysatorpräparation zugegeben oder unmittelbar nach der Ausfällung des Katalysators. Gewöhnlich wird der Komplexligand im Überschuß eingesetzt. Bevorzugte Komplexliganden sind

25 wasserlösliche, organische Verbindungen mit Heteroatomen, wie Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel, die mit der Doppelmetallcyanid-Verbindung Komplexe bilden können. Geeignete organische Komplexliganden sind z.B. Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Ester, Amide, Harnstoffe, Nitrile, Sulfide und deren Mischungen. Bevorzugte organische Komplexliganden sind wasserlösliche

30 aliphatische Alkohole, wie z.B. Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, iso-Butanol, sek.-Butanol und tert.-Butanol. Besonders bevorzugt ist tert.-Butanol.

Die erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren enthalten die Doppelmetallcyanid-Verbindungen in Mengen von 20 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Menge des fertigen Katalysators, und die organischen Komplexliganden in Mengen von 1 bis 30, bevorzugt 3 bis 25 Gew.-%, wiederum bezogen auf die Menge des fertigen Katalysators.

Die erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren enthalten 2 - 80 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Katalysators, eines Polycarbonats. Bevorzugte Katalysatoren enthalten 5 - 50 Gew.-% Polycarbonat.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren geeignete Polycarbonate sind höhermolekulare Substanzen mit dem charakteristischen Strukturmerkmal der Kohlensäureester-Gruppe $-O-CO-O-$ als wiederkehrende Einheit in der Kette. Sie werden in der Regel durch Polykondensation von mehrfunktionellen Hydroxyverbindungen (im allgemeinen Bishydroxyverbindungen, wie Alkandiolen oder Bisphenolen) mit Kohlensäure-Derivaten, wie z.B. Phosgen oder Bis-[chlorcarbonyloxy]-Verbindungen, Kohlensäure-diestern oder Harnstoff, erhalten. Auch eine Drei- oder Mehrkomponenten-Polykondensation von mehrfunktionellen Hydroxyverbindungen (z.B. Bisphenolen) und Kohlensäure-Derivaten mit z.B. Vinyl-Monomeren oder -Polymeren, Halogen-bis-phenolen oder Bis-[4-hydroxyphenyl]-sulfanen, Oxiranen, Dicarbonsäuren oder Dicarbonsäure-dichloriden, Phosphonsäure oder Phosphonsäure-Derivaten oder Silicium-Verbindungen ist möglich. Weitere gebräuchliche Herstellmethoden für Polycarbonate bestehen in der Polymerisation von (makro-)cyclischen Kohlensäure-diestern, von spirocyclischen Orthokohlensäure-tetraestern und von ungesättigten Kohlensäure-diestern, in der Copolymerisation von cyclischen Carbonsäure-diestern mit anderen cyclischen Kohlensäure-diestern, Lactonen oder mit Lactamen und in der Copolymerisation von Kohlendioxid mit Oxiranen oder Oxetanen.

Methoden zur Herstellung von Polycarbonaten sind allgemein gut bekannt und beispielsweise ausführlich beschrieben in "Houben-Weyl, Methoden der organischen

Chemie“, Band E20, Makromolekulare Stoffe, 4. Auflage, 1987, S. 1443 - 1457, „Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry“, Volume A21, 5th Edition, 1992, S. 207 - 215 und „Encyclopedia of Polymer Science and Engineering“, Volume 11, 2nd Edition, 1988, S. 648 - 718.

5

Bevorzugt eingesetzt werden Hydroxy-Endgruppen aufweisende aliphatische Polycarbonate mit mittleren Molmassen unterhalb 12000, bestimmt durch Messung der OH-Zahl, die im allgemeinen aus mehrfunktionellen aliphatischen Hydroxy-Verbindungen (im allgemeinen Diolen) durch Umsetzung mit Diarylcarbonat, Dialkylcarbonat, Dioxolanonen, Phosgen, Bis-chlorkohlensäureestern oder Harnstoff hergestellt werden.

10

Besonders bevorzugt eingesetzt werden aliphatische Polycarbonat-Diole mit mittleren Molmassen von 400 bis 6000, bestimmt durch Messung der OH-Zahl, die im allgemeinen aus nicht vicinalen Diolen durch Umsetzung mit Diarylcarbonat, Dialkylcarbonat, Dioxolanonen, Phosgen, Bis-chlorkohlensäureestern oder Harnstoff erhalten werden (siehe z. B. EP 292 772 und die darin zitierten Dokumente).

15

Als nicht vicinale Diole kommen hierzu insbesondere in Betracht: 1,4-Butandiol, Neopentylglykol, 1,5-Pentandiol, 2-Methyl-1,5-pentandiol, 3-Methyl-1,5-pentandiol, 1,6-Hexandiol, Bis-(6-hydroxyhexyl)ether, 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 2-Methyl-1,8-octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, Oxalkylierungsprodukte von Diolen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Tetrahydrofuran mit Molmassen bis 1000, vorzugsweise 200 - 700, sowie in selteneren Fällen die sogenannten „Dimerdiole“, die durch Reduktion beider Carboxyl-Gruppen der sogenannten „Dimersäuren“ zugänglich sind, welche ihrerseits durch Dimerisation von ungesättigten pflanzlichen Fettsäuren erhältlich sind.

20

25

30

Die Diole können einzeln oder in Mischungen eingesetzt werden.

In geringer Menge können höhersiedende monofunktionelle Alkohole wie z. B. Phenylethylalkohol, Decanol, Stearylalkohol oder Laurylalkohol eingesetzt werden.

- 5 Zur Verzweigung können auch geringe Mengen an tri- oder höherfunktionellen Alkoholen, wie z.B. Trimethylolethan, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit, eingesetzt werden.

- 10 Zur Umsetzung mit den nicht vicinalen Diolen können folgende Verbindungen verwendet werden: Diarylcarbonate, wie Diphenyl-, Ditolyl-, Dixylyl- und Dinaphthyl-carbonat, Dialkylcarbonate, wie Dimethyl-, Diethyl-, Dipropyl-, Dibutyl-, Diamyl- und Dicyclohexyl-carbonat, Dioxolanone, wie Ethylen- und Propylencarbonat, Hexandiol-1,6-bis(chlorkohlensäureester, Phosgen und Harnstoff.

- 15 Die Umsetzung kann durch Basen oder Übergangsmetallverbindungen in üblicher Weise katalysiert werden.

- 20 Sowohl der Einsatz des organischen Komplexliganden, als auch der des Polycarbonats sind für die Herstellung eines DMC-Katalysators mit reduzierter Induktionsperiode und erhöhter Aktivität notwendig (siehe Beispiele 7 - 8 und Vergleichsbeispiele 6 und 9). Die Analyse der Katalysatorzusammensetzung erfolgt üblicherweise mittels Elementaranalyse und Thermogravimetrie.

- 25 Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können kristallin, teilkristallin oder amorph sein. Die Analyse der Kristallinität erfolgt üblicherweise durch Pulverröntgen-diffraktometrie.

- 30 Die Herstellung der erfindungsgemäßen, verbesserten DMC-Katalysatoren erfolgt üblicherweise in wässriger Lösung durch Umsetzung von Metallsalz (im Überschuß) und Metallcyanidsalz in Gegenwart des organischen Komplexliganden und des Polycarbonats.

Bevorzugt werden dabei zunächst die wäßrigen Lösungen des Metallsalzes (z.B. Zinkchlorid, eingesetzt im stöchiometrischen Überschuß (mindestens 50 Mol-% bezogen auf das Metallcyanidsalz)) und des Metallcyanidsalzes (z.B. Kaliumhexacyanocobaltat) in Gegenwart des organischen Komplexligenanden (z.B. tert.-Butanol) umgesetzt, wobei sich eine Suspension bildet, die die Doppelmetallcyanid-Verbindung (z.B. Zinkhexacyanocobaltat), überschüssiges Metallsalz, Wasser und den organischen Komplexligenanden enthält.

Der organische Komplexligand kann dabei entweder in einer oder in beiden wäßrigen Lösungen vorhanden sein, oder er wird der nach Ausfällung der Doppelmetallcyanid-Verbindung erhaltenen Suspension unmittelbar zugegeben. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die wäßrigen Lösungen und den organischen Komplexligenanden unter starkem Rühren zu vermischen.

Die gebildete Suspension wird anschließend mit dem Polycarbonat behandelt. Das Polycarbonat wird dabei bevorzugt in einer Mischung mit Wasser und organischem Komplexligenanden eingesetzt.

Die Isolierung des das Polycarbonat enthaltenen Katalysators aus der Suspension erfolgt durch bekannte Techniken, wie z.B. Zentrifugation oder Filtration.

Zur Steigerung der Aktivität des Katalysators ist es vorteilhaft, den isolierten Katalysator anschließend mit einer wäßrigen Lösung des organischen Komplexligenanden zu waschen (z.B. durch Resuspendieren und anschließende erneute Isolierung durch Filtration oder Zentrifugation). Auf diese Weise können zum Beispiel wasserlösliche Nebenprodukte, wie Kaliumchlorid, die die Polyadditionsreaktion negativ beeinflussen, aus dem erfindungsgemäßen Katalysator entfernt werden.

Bevorzugt liegt die Menge des organischen Komplexligenanden in der wäßrigen Waschlösung zwischen 40 und 80 Gew.-%. Weiterhin ist es vorteilhaft, der wäßrigen

Waschlösung etwas Polycarbonat, bevorzugt im Bereich zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, zuzufügen.

Außerdem ist es vorteilhaft, den Katalysator mehr als einmal zu waschen. Hierzu
5 kann z.B. der erste Waschvorgang wiederholt werden. Bevorzugt ist es aber, für weitere Waschvorgänge nichtwäßrige Lösungen zu verwenden, z.B. eine Mischung aus organischem Komplexliganden und Polycarbonat.

Der gewaschene Katalysator wird abschließend, gegebenenfalls nach Pulverisierung,
10 bei Temperaturen von 20 - 100°C und bei Drücken von 0,1 mbar bis Normaldruck (1013 mbar) getrocknet.

Ein weiterer Gegenstand ist die Verwendung der erfindungsgemäßen, verbesserten DMC-Katalysatoren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von
15 Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen.

Als Alkylenoxide kommen bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid sowie deren Mischungen zum Einsatz. Der Aufbau der Polyetherketten durch Alkoxylierung kann z.B. nur mit einem monomeren Epoxid durchgeführt werden
20 oder aber auch statistisch oder blockweise mit 2 oder 3 unterschiedlichen monomeren Epoxiden erfolgen. Näheres ist "Ullmanns Encyclopädie der industriellen Chemie", englisch-sprachige Ausgabe, 1992, Band A21, Seiten 670 - 671, zu entnehmen.

Als aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen werden
25 Verbindungen mit Molekulargewichten von 18 bis 2000 und 1 bis 8 Hydroxylgruppen eingesetzt. Beispielsweise werden genannt: Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, Hexamethylenglykol, Bisphenol A, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit, Rohrzucker, abgebaute Stärke und Wasser.

Vorteilhafterweise werden solche aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen eingesetzt, die z.B. durch konventionelle Alkalikatalyse aus den zuvor genannten niedermolekularen Startern hergestellt wurden und oligomere Alkoxylierungsprodukte darstellen mit Molekulargewichten von 200 bis 2000.

5

Die durch die erfindungsgemäßen Katalysatoren katalysierte Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen von 20 bis 200°C, bevorzugt im Bereich von 40 bis 180°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 50 bis 150°C. Die Reaktion kann bei Gesamtdrücken von 0 bis 20 bar durchgeführt werden. Die Polyaddition kann in Substanz oder einem inerten, organischen Lösungsmittel, wie Toluol und/oder THF, durchgeführt werden. Die Menge an Lösungsmittel beträgt üblicherweise 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols.

10

15

Die Katalysatorkonzentration wird so gewählt, daß unter den gegebenen Reaktionsbedingungen eine gute Beherrschung der Polyadditionsreaktion möglich ist. Die Katalysatorkonzentration liegt im allgemeinen im Bereich von 0,0005 Gew.-% bis 1 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 0,001 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols.

20

Die Reaktionszeiten für die Polyaddition liegen im Bereich von wenigen Minuten bis zu mehreren Tagen.

25

Die Molekulargewichte der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyetherpolyole liegen im Bereich von 500 bis 100000 g/mol, bevorzugt im Bereich von 1000 bis 50000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 2000 bis 20000 g/mol.

30

Die Polyaddition kann kontinuierlich, in einem Batch- oder im Semibatchverfahren durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren benötigen im allgemeinen eine Induktionszeit von einigen Minuten bis zu mehreren Stunden.

- 5 Mit Hilfe der neuen erfindungsgemäßen Katalysatoren werden die Induktionszeiten bei der Polyetherpolyol-Herstellung im Vergleich zu den bislang bekannten DMC-Katalysatoren deutlich verkürzt.

- 10 Gleichzeitig werden aufgrund wesentlich erhöhter Aktivität die Alkoxylierungszeiten stark reduziert.

- 15 Dies führt zu einer Verkürzung der Gesamtreaktionszeiten (Summe aus Induktions- und Alkoxylierungszeiten) um typischerweise 65 - 80 % im Vergleich zu den bislang bekannten DMC-Katalysatoren und damit zu einer verbesserten Wirtschaftlichkeit des Prozesses.

- 20 Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können wegen ihrer deutlich erhöhten Aktivität in solch niedrigen Konzentrationen eingesetzt werden (15 ppm und weniger, siehe Beispiel 10), daß generell für den Einsatz in Polyurethan-Anwendungen auf eine Entfernung des Katalysators aus dem Polyol verzichtet werden kann, ohne daß die Produktqualitäten nachteilig beeinflußt werden.

Beispiele

Katalysatorpräparation

5 Vergleichsbeispiel 1

Herstellung eines DMC-Katalysators mit tert.-Butanol als organischem Komplex-
liganden ohne Einsatz von Polycarbonat (Katalysator A, Synthese gemäß JP
4 145 123).

10

Eine Lösung von 10 g (73,3 mMol) Zinkchlorid in 15 ml destilliertem Wasser gibt
man unter starkem Rühren zu einer Lösung von 4 g (12 mMol) Kaliumhexa-
cyanocobaltat in 75 ml destilliertem Wasser. Unmittelbar danach wird eine Mischung
aus 50 g tert.-Butanol und 50 g destilliertem Wasser zur gebildeten Suspension ge-
geben und anschließend 10 min stark gerührt. Der Feststoff wird durch eine Filtration
isoliert, dann 10 min mit 125 g einer Mischung aus tert.-Butanol und destilliertem
Wasser (70/30; w/w) gerührt und erneut filtriert. Abschließend wird noch einmal 10
min mit 125 g tert.-Butanol gerührt. Nach Filtration wird der Katalysator bei 50°C
und Normaldruck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

20

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 3,08 g

Elementaranalyse: Cobalt = 13,6 %; Zink = 27,35 %; tert.-Butanol = 14,2 %;
(Polycarbonat = 0 %)

25

Beispiel 2

Herstellung eines DMC-Katalysators mit tert.-Butanol als organischem Komplex-
liganden und Einsatz eines aliphatischen Polycarbonats (Katalysator B).

30

Zu einer Lösung aus 4 g (12 mMol) Kaliumhexacyanocobaltat in 70 ml destilliertem Wasser gibt man unter starkem Rühren (24000 U/min) eine Lösung aus 12,5 g (91,5 mMol) Zinkchlorid in 20 ml destilliertem Wasser. Unmittelbar danach wird eine Mischung aus 50 g tert.-Butanol und 50 g destilliertem Wasser zur gebildeten Suspension gegeben und anschließend 10 min stark gerührt (24000 U/min). Dann wird eine Mischung aus 1 g eines Triethylenglykol/Tetraethylenglykol-Polycarbonats (Molverhältnis Triethylenglykol/Tetraethylenglykol = 1/1) mit mittlerer Molmasse 1972 (bestimmt durch Messung der OH-Zahl), 1 g tert.-Butanol und 100 g destilliertem Wasser zugegeben und 3 min gerührt (1000 U/min). Der Feststoff wird durch eine Filtration isoliert, dann 10 min mit einer Mischung aus 70 g tert.-Butanol, 30 g destilliertem Wasser und 1 g des obigen Polycarbonats gerührt (10000 U/min) und erneut filtriert. Abschließend wird noch einmal 10 min mit einer Mischung aus 100 g tert.-Butanol und 0,5 g des obigen Polycarbonats gerührt (10000 U/min). Nach Filtration wird der Katalysator bei 50°C und Normaldruck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 5,42 g

Elementaranalyse und Thermogravimetrische Analyse:

Cobalt = 10,5 %, Zink = 24,2 %, tert.-Butanol = 13,3 %, Polycarbonat = 21,2 %

Beispiel 3

Herstellung eines DMC-Katalysators mit tert.-Butanol als organischem Komplex-
liganden und Einsatz eines aliphatischen Polycarbonats (Katalysator C).

Wie Beispiel 2, jedoch mit:

Einsatz eines Dipropylenglykol-Polycarbonats mit mittlerer Molmasse 1968 (bestimmt durch Messung der OH-Zahl) anstelle des Polycarbonats aus Beispiel 2.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 5,33 g

Elementaranalyse und Thermogravimetrische Analyse:

Cobalt = 10,8 %, Zink = 24,4 %, tert.-Butanol = 20,2 %, Polycarbonat = 15,0 %

5

Vergleichsbeispiel 4

Herstellung eines DMC-Katalysators mit Einsatz von Polycarbonat ohne tert.-Butanol als organischem Komplexliganden (Katalysator D).

10

Zu einer Lösung aus 4 g (12 mMol) Kaliumhexacyanocobaltat in 70 ml destilliertem Wasser gibt man unter starkem Rühren (24000 U/min) eine Lösung aus 12,5 g (91,5 mMol) Zinkchlorid in 20 ml destilliertem Wasser. Unmittelbar danach wird eine Mischung aus 1 g des Polycarbonats aus Beispiel 3 und 100 g destilliertem Wasser zur gebildeten Suspension gegeben und anschließend 10 min stark gerührt (24000 U/min). Der Feststoff wird durch eine Filtration isoliert, dann 10 min mit einer Mischung aus 1 g Polycarbonat und 100 g destilliertem Wasser gerührt (10000 U/min) und erneut filtriert. Abschließend wird noch einmal 10 min mit einer Mischung aus 0,5 g Polycarbonat und 100 g destilliertem Wasser gerührt (10000 U/min). Nach Filtration wird der Katalysator bei 50°C und Normaldruck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

15

20

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 4,72 g

25

Elementaranalyse und Thermogravimetrische Analyse:

Cobalt = 10,7 %, Zink = 18,2 %, Polycarbonat = 28,6 %, (tert.-Butanol = 0 %)

Vergleichsbeispiel 5

30

Herstellung eines DMC-Katalysators mit tert.-Butanol als organischem Komplexliganden und Einsatz eines Polyethers (Katalysator E, Synthese gemäß EP 700 949).

Eine Lösung von 12,5 g (91,5 mMol) Zinkchlorid in 20 ml destilliertem Wasser gibt man unter starkem Rühren (24000 U/min) zu einer Lösung von 4 g (12 mMol) Kaliumhexacyanocobaltat in 70 ml destilliertem Wasser. Sofort danach wird eine Mischung aus 50 g tert.-Butanol und 50 g destilliertem Wasser zur gebildeten Suspension gegeben und anschließend 10 min stark gerührt (24000 U/min). Dann wird eine Mischung aus 1 g Polypropylenglykol mit mittlerer Molmasse 2000 (OH-Zahl = 56 mg KOH/g), 1 g tert.-Butanol und 100 g destilliertem Wasser zugegeben und 3 min gerührt (1000 U/min). Der Feststoff wird durch eine Filtration isoliert, dann 10 min mit einer Mischung aus 70 g tert.-Butanol, 30 g destilliertem Wasser und 1 g des obigen Polyethers gerührt (10000 U/min) und erneut filtriert. Abschließend wird noch einmal 10 min mit einer Mischung aus 100 g tert.-Butanol und 0,5 g des obigen Polyethers gerührt (10000 U/min). Nach Filtration wird der Katalysator bei 50°C und Normaldruck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 6,23 g

Elementaranalyse und Thermogravimetrische Analyse:

Cobalt = 11,6 %, Zink = 24,6 %, tert.-Butanol = 3,0 %, Polyether = 25,8 %

Herstellung von Polyetherpolyolen

Allgemeine Durchführung

In einem 500 ml Druckreaktor werden 50 g Polypropylenglykol-Starter (Molekulargewicht = 1000 g/mol) und 3 - 20 mg Katalysator (15 - 100 ppm, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols) unter Schutzgas (Argon) vorgelegt und unter Rühren auf 105°C aufgeheizt. Anschließend wird Propylenoxid (ca. 5 g) auf einmal zudosiert, bis der Gesamtdruck auf 2,5 bar angestiegen ist. Weiteres Propylenoxid wird erst dann wieder zudosiert, wenn ein beschleunigter Druckabfall im Reaktor beobachtet wird. Dieser beschleunigte Druckabfall zeigt an, daß der

Katalysator aktiviert ist. Anschließend wird das restliche Propylenoxid (145 g) kontinuierlich bei einem konstanten Gesamtdruck von 2,5 bar zudosiert. Nach vollständiger Propylenoxid-Dosierung und 5 Stunden Nachreaktionszeit bei 105°C werden flüchtige Anteile bei 90°C (1 mbar) abdestilliert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die erhaltenen Polyetherpolyole wurden durch Ermittlung der OH-Zahlen, der Doppelbindungsgehalte und der Molmassenverteilungen M_w/M_n (MALDI-TOF-MS) charakterisiert.

Der Reaktionsverlauf wurde anhand von Zeit-Umsatz-Kurven (Propylenoxid-Verbrauch [g] vs. Reaktionszeit [min]) verfolgt.

Die Induktionszeiten wurden aus dem Schnittpunkt der Tangente an den steilsten Punkt der Zeit-Umsatz-Kurve mit der verlängerten Basislinie der Kurve bestimmt.

Die für die Katalysatoraktivität maßgeblichen Propoxylierungszeiten entsprechen dem Zeitraum zwischen Katalysatoraktivierung (Ende der Induktionsperiode) und dem Ende der Propylenoxid-Dosierung.

Die Gesamtreaktionszeit ist die Summe aus Induktions- und Propoxylierungszeit.

Vergleichsbeispiel 6

Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator A (100 ppm)

Induktionszeit:	290 min
Propoxylierungszeit:	165 min
Gesamtreaktionszeit:	455 min
Polyetherpolyol:	OH-Zahl (mg KOH/g): 28,5
	Doppelbindungsgehalt (mMol/kg): 6

M_w / M_n : 1,12

Beispiel 7

5 Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator B (100 ppm)

Induktionszeit: 95 min
Propoxylierungszeit: 40 min
Gesamtreaktionszeit: 135 min

10 Polyetherpolyol: OH-Zahl (mg KOH/g): 28,8
Doppelbindungsgehalt (mMol/kg): 6
 M_w/M_n : 1,05

Beispiel 8

15

Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator C (100 ppm)

Induktionszeit: 65 min
Propoxylierungszeit: 35 min
20 Gesamtreaktionszeit: 100 min

Polyetherpolyol: OH-Zahl (mg KOH/g): 28,7
Doppelbindungsgehalt (mMol/kg): 6
 M_w/M_n : 1,04

25 Vergleichsbeispiel 9

Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator D (100 ppm)

Induktionszeit: > 700 min
30 Propoxylierungszeit: keine Aktivität

- Ein Vergleich zwischen den Beispielen 7 - 8 und dem Vergleichsbeispiel 6 macht deutlich, daß bei der Herstellung von Polyetherpolyolen mit den erfindungsgemäßen, einen organischen Komplexliganden (tert.-Butanol) und ein Polycarbonat enthaltenden DMC-Katalysatoren im Vergleich zu einem DMC-Katalysator, der nur
- 5 einen organischen Komplexliganden (tert.-Butanol) enthält, deutlich reduzierte Induktionszeiten auftreten, und daß die erfindungsgemäßen Katalysatoren gleichzeitig stark erhöhte Aktivität besitzen (erkennbar an den wesentlich verkürzten Propoxylierungszeiten).
- 10 Vergleichsbeispiel 9 zeigt, daß ein DMC-Katalysator, der keinen organischen Komplexliganden, sondern nur ein Polycarbonat enthält, inaktiv ist.

Beispiel 10:

Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator C (15 ppm)

5	Gesamtreaktionszeit:	310 min
	Polyetherpolyol: OH-Zahl (mg KOH/g):	29,6
	Doppelbindungsgehalt (mMol/kg):	6
	M_w/M_n :	1,06

- 10 Ohne Entfernung des Katalysators beträgt der Metallgehalt im Polyol: Zn = 4 ppm, Co = 2 ppm.

Beispiel 10 zeigt, daß die neuen, erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren aufgrund ihrer deutlich erhöhten Aktivität bei der Polyetherpolyol-Herstellung in so geringen Konzentrationen eingesetzt werden können, daß auf eine Abtrennung des Katalysators aus dem Polyol verzichtet werden kann.

Vergleichsbeispiel 11:

- 20 Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator E (15 ppm)

	Gesamtreaktionszeit:	895 min
	Polyetherpolyol: OH-Zahl (mg KOH/g):	29,8
	Doppelbindungsgehalt (mMol/kg):	6
25	M_w/M_n :	1,04

- Ein Vergleich zwischen Beispiel 10 und Vergleichsbeispiel 11 zeigt, daß die neuen, erfindungsgemäßen, einen organischen Komplexliganden (tert.-Butanol) und ein Polycarbonat enthaltenden DMC-Katalysatoren wesentlich aktiver sind als bislang bekannte, hochaktive DMC-Katalysatoren, die einen organischen Komplexliganden (tert.-Butanol) und einen Polyether (mit vergleichbarer Molmasse wie das in den

erfindungsgemäßen Katalysatoren eingesetzte Polycarbonat) enthalten. Die Polyetherpolyol-Herstellung mit den neuen, erfindungsgemäßen Katalysatoren ist deshalb in deutlich verkürzten Gesamtreaktionszeiten möglich.

Patentansprüche

1. Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren, enthaltend

5 a) eine Doppelmetallcyanid-Verbindung

sowie

10 b) einen organischen Komplexligenanden,

dadurch gekennzeichnet, daß sie 2 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Menge des fertigen Katalysators, eines Polycarbonats enthalten.

15 2. DMC-Katalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Doppelmetallcyanid-Verbindung Zinkhexacyanocobaltat(III) ist.

3. DMC-Katalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Komplexligenand tert.-Butanol ist.

20 4. DMC-Katalysatoren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 5 bis 50 Gew.-% Polycarbonat enthalten.

25 5. DMC-Katalysatoren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie Hydroxy-Endgruppen aufweisende aliphatische Polycarbonate mit mittleren Molmassen unterhalb 12000, bestimmt durch Messung der OH-Zahl, enthalten, die erhalten werden durch Umsetzung von mehrfunktionellen aliphatischen Hydroxyverbindungen mit Diarylcarbonat, Dialkylcarbonat, Dioxolanonen, Phosgen, Bis-chlorkohlensäureestern oder Harnstoff.

30 6. DMC-Katalysatoren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie aliphatische Polycarbonat-Diole mit mittleren Molmassen von 400 bis

6000, bestimmt durch Messung der OH-Zahl, enthalten, die erhalten werden durch Umsetzung von nicht vicinalen Diolen mit Diarylcarbonat, Dialkylcarbonat, Dioxolanonen, Phosgen, Bis-chlorkohlensäureestern oder Harnstoff.

- 5 7. Verfahren zur Herstellung der DMC-Katalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in wäßriger Lösung Metallsalze im Überschuß mit Metalcyanidsalzen in Gegenwart des organischen Komplexliganden und des Polycarbonats umsetzt, den erhaltenen Katalysator isoliert, wäscht und anschließend trocknet.
- 10 8. Verwendung des DMC-Katalysators nach Anspruch 1 zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No

PCT/EP 98/08073

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01J27/26 B01J31/06 C08G65/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01J C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 98 16310 A (ARCO CHEM TECH NL BV ; ARCO CHEM TECH (US)) 23 April 1998 see page 8, line 4 - page 8, line 10; claims	1-8
A	EP 0 761 708 A (ARCO CHEM TECH) 12 March 1997 cited in the application	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 April 1999

Date of mailing of the international search report

11/05/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schwaller, J-M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

national Application No

PCT/EP 98/08073

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9816310	A	23-04-1998	US 5714428 A	03-02-1998
			AU 4947297 A	11-05-1998
			CA 2259312 A	23-04-1998
EP 0761708	A	12-03-1997	US 5545601 A	13-08-1996
			AU 698686 B	05-11-1998
			AU 6192096 A	27-02-1997
			BR 9603474 A	12-05-1998
			CA 2183695 A	23-02-1997
			CN 1145373 A	19-03-1997
			HU 9602308 A	28-05-1997
			JP 9059373 A	04-03-1997
			SG 54360 A	16-11-1998
			US 5637673 A	10-06-1997